

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000106210  
PUBLICATION DATE : 11-04-00

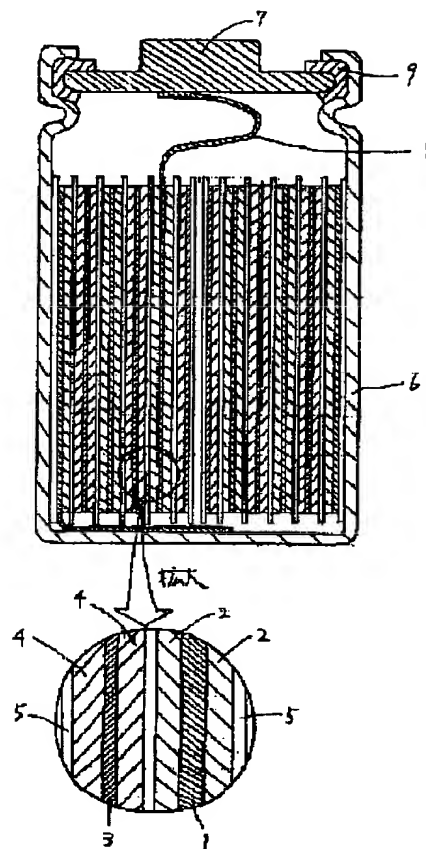
APPLICATION DATE : 29-09-98  
APPLICATION NUMBER : 10274821

APPLICANT : SHIN KOBELCO ELECTRIC MACH CO LTD;

INVENTOR : URAOKA YASUSHI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 2/12 H01M 4/02  
H01M 4/58

TITLE : ORGANIC ELECTROLYTE  
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent igniting and to enhance safety by housing a positive elec trode, using a lithium nickel composite oxide as an active material and a lithium ion movable organic electrolyte in a sealed container, and including a specified range at weight percent of vinylene carbonate in the organic electrolyte.

SOLUTION: An electrode group, prepared by winding strip-shaped positive electrode and negative electrode via a separator 5, is put in a battery can 6, the terminal of a negative electrode current collector 3 is welded to the bottom, and an electrolyte is poured into the battery can 6. A positive tab terminal 8 is welded to a positive electrode current collector 1 and a positive electrode cap 7. The battery can 6 is sealed with the positive electrode cap 7 via an insulating gasket 9. A lithium nickel composite oxide represented by the general formula  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_z$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.3$ ,  $x+y=1$ ,  $0.001 \leq z \leq 0.02$ ) is used as a positive active material 2. In the electrolyte, as a solute 0.75-2.5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  is contained, and in addition, 1-20 wt.% vinylene carbonate is contained.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-106210

(P2000-106210A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 1 2
			Z 5 H 0 2 9
2/12	1 0 1	2/12	1 0 1
4/02		4/02	C
4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)			

(21)出願番号 特願平10-274821

(22)出願日 平成10年9月29日(1998.9.29)

(71)出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72)発明者 中井 賢治

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72)発明者 高塚 祐一

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72)発明者 落田 学

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

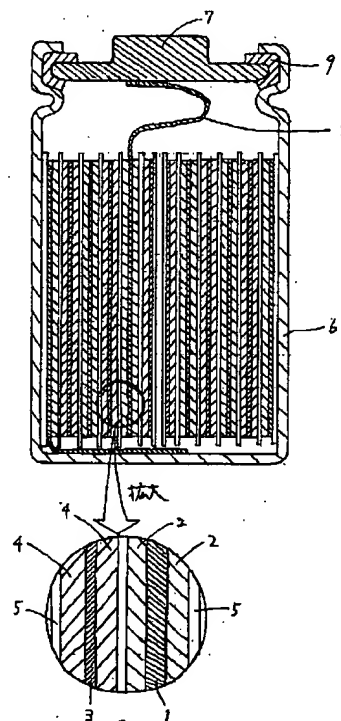
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】リチウムニッケル複合酸化物を正極に用いた有機電解液二次電池において、初期の放電容量や100サイクル目の容量保持率が高く、加熱による安全性の高い有機電解液二次電池を提供する。

【解決手段】一般式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Sr}_z\text{O}_2$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $x+y \approx 1$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.003$ )で示されるリチウムニッケル複合酸化物を主活物質とし、正極合剤に磷酸リチウムを添加する。0.75~2.5Mの $\text{LiPF}_6$ と、ビニレンカーボネートを1~20重量%含有する電解液を使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Sr}_z\text{O}_2$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $x + y \approx 1$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.02$ )で示されるリチウムイオンの吸蔵・放出が可能なリチウムニッケル複合酸化物を活性物質とする正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極と、リチウムイオンの移動が可能な有機電解液が密閉容器内に収納されており、該密閉容器には所定圧力よりも高い内部圧力で作動する弁機構を有する有機電解液二次電池において、前記有機電解液にはビニレンカーボネートを1～20重量%含有することを特徴とする有機電解液二次電池。

【請求項2】前記有機電解液の溶質として、 $0.75 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ の $\text{LiPF}_6$ を含有することを特徴とする請求項1記載の有機電解液二次電池。

【請求項3】前記正極に磷酸リチウムを0.5～5重量%含有することを特徴とする請求項1又は2記載の有機電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電解液二次電池の安全性の向上に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池に代表される有機電解液二次電池は、高エネルギー密度であるため、VTR一体型カメラ、ノート型パソコン、携帯電話などのポータブル機器に使用されている。なお、負極に金属リチウムを用いたリチウム二次電池は、充電時にデンドライト状のリチウムイオンの負極に析出し、正極と内部短絡を起こすなどの問題点がある。そこで、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料を負極に用いたリチウムイオン二次電池が普及している。

【0003】最近では、前記したリチウムイオン二次電池の高容量化が強く要求されている。その要望に応じるべく、正極活性物質材料及び負極活性物質材料の高容量化が急ピッチで進められている。そして、正極活性物質の容量として、従来から使用されていた $145 \sim 150 \text{ mAh/g}$ 程度のコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )に替わり、 $180 \sim 200 \text{ mAh/g}$ 程度のニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )の開発が積極的に進められている。なお、 $\text{LiNiO}_2$ は充放電を繰り返すと結晶構造が崩壊しやすいため、サイクル寿命が短いという問題点がある。この問題点を解決するために、結晶構造中のLiサイトやNiサイトの一部を、1種類以上の他の金属元素で置換する方法が提案されており、サイクル寿命特性の向上に効果が得られている。例えば特開平9-17430号公報、特開平10-27610号公報及び特開平8-185863号公報では、第1の置換元素としてSr、Mg、Baに代表されるようなアルカリ土類金属、第2の置換元素としてCoに代表されるような、Ni以外の遷移金属元素で置換することにより、充放電サイクル特性が向上することが開示されている。

【0004】一方、放電特性、保存特性及び充放電サイクル寿命特性等の向上を目的とし、特開平4-95362号公報、特開平4-169075号公報、特開平6-84542号公報、特開平8-96852号公報等では電解液中にビニレンカーボネート(以下、VCと略す)を添加することが開示されており、効果が認められている。

【0005】しかしながら、正極に $\text{LiNiO}_2$ を使用した有機電解液二次電池は、 $\text{LiCoO}_2$ を使用したものに比べて、充電状態の電池を火中に投入した場合などの過酷な加熱試験や、釘刺し試験などにおいて発火しやすく、安全性の点で劣るという問題点がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はリチウムニッケル複合酸化物を正極用活性物質に用いた場合において、発火しにくく、安全性の高い有機電解液二次電池を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記した課題を解決するために、第一の発明では一般式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Sr}_z\text{O}_2$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $x + y \approx 1$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.02$ )で示されるリチウムイオンの吸蔵・放出が可能なリチウムニッケル複合酸化物を活性物質とする正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極と、リチウムイオンの移動が可能な有機電解液が密閉容器内に収納されており、該密閉容器には所定圧力よりも高い内部圧力で作動する弁機構を有する有機電解液二次電池において、前記有機電解液にはビニレンカーボネートを1～20重量%含有することを特徴とする。

【0008】第二の発明では、前記有機電解液の溶質として、 $0.75 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ の $\text{LiPF}_6$ を含有することを特徴とする。

【0009】第三の発明では、前記正極に磷酸リチウムを0.5～5重量%含有することを特徴とする。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。図1は本発明を実施した円筒形リチウム二次電池の断面図である。

## 1. リチウムニッケル複合酸化物の調製

以下において、原材料として市販されている高純度試薬を用いた。水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )、水酸化ニッケル( $\text{Ni(OH)}_2$ )及び水酸化コバルト( $\text{Co(OH)}_2$ )を混合する。この混合物に水酸化ストロンチウム・8水和物( $\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、または水酸化マグネシウム( $\text{Mg(OH)}_2$ )のいずれかを混合した後、アルミナ製の皿に充填し、 $600^\circ\text{C}$ の酸素気流中で10時間保持して予備焼成をする。そして、室温まで冷却した後、自動乳鉢で粉碎し、二次粒子の凝集を解きほぐした。この粉末を予備焼成に用いた、アルミナ製の皿に充填し、 $750^\circ\text{C}$ の酸素気流中に12時間保持して本焼成をし、室温まで冷却する。そして、自動乳鉢で粉碎し、篩にかけ、粒径 $70 \mu\text{m}$ 以上の粒子は除去した。前記

した原材料の配合比を変えることで、以下に示す12種類の組成の異なるリチウムニッケル複合酸化物を得た。なお、作成したリチウムニッケル複合酸化物の組成比はICP分析によって、ほぼ所望の組成比になっていることを確認した。

【0011】(正極活物質A)  $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$

2

(正極活物質B)  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$

(正極活物質C)  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$

(正極活物質D)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$

(正極活物質E)  $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$

(正極活物質F)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.0005}\text{O}_2$

(正極活物質G)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.001}\text{O}_2$

(正極活物質H)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$

(正極活物質I)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_2$

(正極活物質J)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.02}\text{O}_2$

(正極活物質K)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$

(正極活物質L)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.002}\text{O}_2$

## 2. 正極の作製

前記した正極活物質である各種のリチウムニッケル複合酸化物、導電剤として平均粒径約0.5  $\mu\text{m}$ のグラファイト、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(商品名:KF#1120、呉羽化学工業(株)製、以下PVdFと略す)とを混合した後、後述する所定量の $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を加えて、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す)に分散させてスラリーを作製する。このスラリーを正極集電体1である厚みが20  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にロールtoロール法転写により塗布し、乾燥した後、プレスして一体化する。正極の厚さは $144 \pm 4 \mu\text{m}$ とし、正極活物質層2の密度を約3.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ とした。その後、幅が55mm、長さが450mmに切断して短冊状の正極を作製した。以下、正極活物質、黒鉛、磷酸リチウム及びPVdFの混合物を正極合剤と呼ぶ。今回、以下に示す7種類の組成の正極合剤を用いた。

【0012】(正極合剤A) 正極活物質: 黒鉛: 磷酸リチウム: PVdF=83:10:0:7

(正極合剤B) 正極活物質: 黒鉛: 磷酸リチウム: PVdF=82.7:10:0.3:7

(正極合剤C) 正極活物質: 黒鉛: 磷酸リチウム: PVdF=82.5:10:0.5:7

(正極合剤D) 正極活物質: 黒鉛: 磷酸リチウム: PVdF=82:10:1:7

(正極合剤E) 正極活物質: 黒鉛: 磷酸リチウム: PVdF=80:10:3:7

(正極合剤F) 正極活物質: 黒鉛: 磷酸リチウム: PVdF=78:10:5:7

(正極合剤G) 正極活物質: 黒鉛: 磷酸リチウム: PVdF=77:10:6:7

## 3. 負極の作製

リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な平均粒径20  $\mu\text{m}$ の

黒鉛粉末と、結着剤としてPVdFとを重量比で90:10で混合した後、溶媒であるNMPを適量加えて十分に混練してスラリーにする。このスラリーを負極集電体3として用いる厚みが10  $\mu\text{m}$ の銅箔の両面にロールtoロール法転写により塗布、乾燥後、プレスして一体化する。負極の厚さは190~200  $\mu\text{m}$ であり、負極活物質層の密度は約1.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ である。その後、幅が56mm、長さが490mmに切断して短冊状の負極を作製した。なお、負極活物質の放電時の容量が280mAh/gとなるように、正極活物質及び負極活物質量のバランスを調整した。

## 【0013】4. 電解液の調整

エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とジエチルカーボネート(DEC)を30:50:20の体積比で混合した後、溶質として1 mol/l(以下、濃度の単位であるmol/lをMと略す)の $\text{LiPF}_6$ を溶解させて電解液とする。この電解液に、後述する量のビニレンカーボネート(VC)を添加する。今回、以下の13種類の組成の異なる電解液を用いた。

【0014】(電解液A) EC:DMC=1:1、VC添加なし、1M  $\text{LiPF}_6$

(電解液B) EC:DMC=1:1、VC:0.5重量%、1M  $\text{LiPF}_6$

(電解液C) EC:DMC=1:1、VC:1重量%、1M  $\text{LiPF}_6$

(電解液D) EC:DMC=1:1、VC:5重量%、1M  $\text{LiPF}_6$

(電解液E) EC:DMC=1:1、VC:10重量%、1M  $\text{LiPF}_6$

(電解液F) EC:DMC=1:1、VC:20重量%、1M  $\text{LiPF}_6$

(電解液G) EC:DMC=1:1、VC:25重量%、1M  $\text{LiPF}_6$

(電解液H) EC:DMC=1:1、VC:5重量%、0.5M  $\text{LiPF}_6$

(電解液I) EC:DMC=1:1、VC:5重量%、0.75M  $\text{LiPF}_6$

(電解液J) EC:DMC=1:1、VC:5重量%、1.5M  $\text{LiPF}_6$

(電解液K) EC:DMC=1:1、VC:5重量%、2M  $\text{LiPF}_6$

(電解液L) EC:DMC=1:1、VC:5重量%、2.5M  $\text{LiPF}_6$

(電解液M) EC:DMC=1:1、VC:5重量%、1M  $\text{LiBF}_4$

## 5. 電池の組立て

作製した短冊状の正極と負極とを、厚さが25  $\mu\text{m}$ 、幅が58mmのポリエチレン多孔膜からなるセパレータ5を介して渦巻き状に巻いて電極群を作製する。正極と負極の厚さの和は $345 \pm 5 \mu\text{m}$ とした。正極と負極の厚さの和が350  $\mu\text{m}$ を超えると、捲回体の径が大きくなり負極缶6に挿

入できない。一方、正極と負極の厚さの和が $340\mu\text{m}$ 未満では、捲回体の直径が負極缶6の内径よりも小さくなり、電池としての容量が十分得られないためである。なお、後述する各種の電池を作製するにあたり、正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物と、負極活物質となる黒鉛の充電容量を実験セルにて予め測定した。そして、負極活物質1gあたりの充電容量と正極活物質1gあたりの充電容量の比率が1.1となるように正極活物質と負極活物質量を調整した。

【0015】この電極群を電池缶6に挿入し、負極集電体3の端子を電池缶6の底部に溶接した。電池缶6内に、前記した電解液のいずれかを5ml注液した。正極タブ端子8の一方を正極集電体1に溶接した後、他の一方を正極キャップ7に溶接する。正極キャップ7を絶縁性のガスケット9を介して電池缶6の上部に配置し、この部分をかしめて密閉する。正極キャップ7内には、電池の内部圧力の上昇に応じて作動する電流遮断機構（圧力スイッチ）と、この圧力よりも高い圧力で開放作動する安全弁が組み込まれている。本実施例では作動圧が $9\text{kgf}/\text{cm}^2$ の電流遮断機構と、作動圧が $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ の安全弁の2種類を用いた。

#### 【0016】6. 電池の試験

作製した有機電解液二次電池は、周囲温度 $25^\circ\text{C}$ 、 $4.2\text{V}$ の定電圧（ただし、制限電流 $320\text{mA}$ ）で8時間充電した後、 $1\text{A}$ の定電流で終止電圧 $2.5\text{V}$ まで放電して初期の放電容量を確認した。充放電サイクル寿命特性試験は、放電と充電の間に休止時間10分間を設け、前記した条件で行った。

【0017】この電池を前記した条件で再び充電した後、UL1642規格に示されているプロジェクトイルテストに準拠し、バーナによる加熱試験で合否を判定した。すなわち、電池をバーナで加熱し、電池が発火しても、アルミニウム製の網から電池の部品等の構成物が飛び出さない状態を合格とした。安全性に劣る電池を、バーナで加熱試験を実施した場合には、電池が破裂して正極キャップ7や負極缶6が網を突き破る可能性が高い。そこで今回は、前記した条件で合否を判定するだけでなく、試験体である電池から1m離れた場所での発火時にお

ける音量を測定した。すなわち、発火時の音量が大きい電池ほど網を突き破る可能性が高いと考えて、安全性に劣る電池と判断した。

#### 【0018】

【実施例】（実施例1～7、比較例1～5）リチウムニッケル複合酸化物として前記した（正極活物質A～L）を用い、正極合剤配合比A（正極活物質：黒鉛：磷酸リチウム： $\text{PVdF}$ ＝83：10：0：7、すなわち、正極活物質層に磷酸リチウムを含まないもの）の正極を作製した。また、電解液の組成として、電解液D（ $\text{EC}:\text{DMC}=1:1$ 、 $\text{VC}:5\text{重量}\%$ 、 $1\text{M LiPF}_6$ ）を用いた。そして、表1に示す仕様の電池を作成し、初期の放電容量と100サイクル目の容量保持率（初期の放電容量に対する、100サイクル目の放電容量の百分率）の測定及びバーナ加熱試験をした。初期の放電容量は、（実施例3）の電池の放電容量を100とした場合の比較で示した。

【0019】（実施例1～7）の電池においては、すべてバーナ加熱試験に合格し、初期の放電容量と100サイクル目の容量保持率が高い。（比較例1）の電池は、バーナ加熱試験に合格しているものの、実施例3の電池に対して初期の放電容量が20%低い。したがって、正極活物質のNiの組成比が0.7未満となると初期の放電容量が低下することを示している。（比較例2、3）の電池では、バーナ加熱試験に不合格（×印）であり、100サイクル目の容量保持率が低い。（比較例4）の電池では、バーナ加熱試験に合格しているものの、初期の放電容量が18%低い。これは、Srの置換量が多いため、放電反応を阻害したためと推察している。（比較例5）の電池では、Sr以外のMg等のアルカリ土類金属で置換すると、バーナ加熱試験に合格しないことを示している。以上の結果から、一般式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Sr}_z\text{O}_2$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.3$ ,  $x+y=1$ ,  $0.001 \leq z \leq 0.02$ )で示されるリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いると安全性の高い電池が得られる。

#### 【0020】

##### 【表1】

試料	正極活物質	初期放電容量(%)	容量保持率(%)	バーナ加熱
比較例1	A	80	92	○
実施例1	B	92	92	○
実施例2	C	96	92	○
実施例3	D	100	92	○
比較例2	E	104	83	×
比較例3	F	100	85	×
実施例4	G	100	92	○
実施例5	H	100	92	○
実施例6	I	100	92	○
実施例7	J	96	91	○
比較例4	K	82	91	○
比較例5	L	98	90	×

【0021】○：合格、×：不合格

(実施例3、8～10、比較例6～8)正極活物質として用いる、リチウムニッケル複合酸化物として正極活物質D ( $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ )を用いた。正極の活物質層として、正極合剤配合比A(正極活物質：黒鉛：磷酸リチウム：PVdF=83：10：0：7、すなわち、正極活物質層に磷酸リチウムを含まないもの)を用いた。そして電解液中の $\text{LiPF}_6$ 量を1Mとし、表2に示すようにVC量の異なる電池を作成した。その他の試験条件等は、前述したものである。

【0022】(実施例8、3、9、10)の電池は、バ

ーナ加熱試験に合格し、初期の放電容量、100サイクル目の容量保持率が高い。(比較例6、7)の電池は、バーナ加熱試験において不合格である。この理由は、電解液中にVC添加がないことや、また添加量が少なすぎるためと考えられる。(比較例8)の電池は、バーナ加熱試験に合格しているものの、初期の放電容量が低い。この理由は、VCの過剰添加によって電解液の導電率が低下したためと考えられる。

【0023】

【表2】

試料	VC添加量 (重量%)	初期放電 容量(%)	容量保持率 (%)	バーナ 加熱
比較例6	添加なし	100	92	×
比較例7	0.5	100	92	×
実施例8	1	100	92	○
実施例3	5	100	92	○
実施例9	10	100	92	○
実施例10	20	100	92	○
比較例8	25	88	90	○

【0024】○：合格、×：不合格

(実施例3、11～16)正極活物質として用いる、リチウムニッケル複合酸化物として正極活物質D ( $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ )を用いた。正極活物質層を形成する正極合剤配合比A(正極活物質：黒鉛：磷酸リチウム：PVdF=83：10：0：7、すなわち、正極活物質層に磷酸リチウムを含まないもの)を用いた。そして表3に示すように、電解液中のVC量を5重量%とし、 $\text{LiPF}_6$ 量の異なる電解液を用いた。その他の試験条件等は、前述したものである。

【0025】表3では省略したが、これらの電池はすべ

てバーナ加熱試験に合格した。

(実施例12、3、13、14、15)、すなわち電解液の溶質が $\text{LiPF}_6$ を用い、かつ $\text{LiPF}_6$ の濃度が0.75～2.5Mの範囲のものが発火時の音量が小さく、初期放電容量や容量保持率が高い。電解液の溶質に $\text{LiBF}_4$ を用いた実施例16の電池では、同濃度の $\text{LiPF}_6$ を用いた実施例3に比べて、初期放電容量が若干低いこと、100サイクル目の容量保持率の低下が大きく好ましくない。

【0026】

【表3】

試料	LiPF <sub>6</sub> 添加量(M)	LiBF <sub>4</sub> 添加量(M)	初期放電 容量(%)	容量保持率 (%)	音量 (dB)
実施例11	0.5	—	97	92	115
実施例12	0.75	—	100	92	113
実施例3	1	—	100	92	112
実施例13	1.5	—	100	92	110
実施例14	2	—	100	92	105
実施例15	2.5	—	97	90	104
実施例16	—	1	95	86	113

【0027】(実施例3、17～22)正極活物質として用いる、リチウムニッケル複合酸化物として正極活物質D(LiNi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.002</sub>O<sub>2</sub>)を用い、正極合剤に添加する磷酸リチウムの配合比を表4に示す変えた、7種類の仕様の電池を作成した。なお、電解液D(EC:DMC=1:1、VC:5重量%、1M LiPF<sub>6</sub>)を用いた。その他の試験条件等は、前述したものである。

【0028】(実施例3、17～22)のすべての電池

でバーナ加熱試験に合格した。なお、(実施例18～21)の電池、すなわち正極合剤中の磷酸リチウムの量が0.5～5重量%の電池では、初期の放電容量の低下も少なく、発火時の音量も小さく好ましい。一方、磷酸リチウムの量が6重量%の(実施例22)では、初期の放電容量と100サイクル目の容量保持率の低下が認められた。

【0029】

【表4】

試料	磷酸リチウム 添加量(重量%)	初期放電 容量(%)	容量保持率 (%)	音量 (dB)
実施例3	添加なし	100	92	112
実施例17	0.3	100	92	112
実施例18	0.5	99	92	106
実施例19	1	98	92	102
実施例20	3	97	92	100
実施例21	5	96	92	96
実施例22	6	92	86	94

【0030】本発明において、正極合剤中の導電剤としてグラファイト、および負極活物質の炭素材として黒鉛を用いた実施例を示したが、これらに材料に限定されるものではない。

【0031】

【発明の効果】本発明による電池では、初期の放電容量や100サイクル目の容量保持率が高く、火中投下などの加熱時において、安全性の高い有機電解液二次電池を提供できる点で優れている。

【図面の簡単な説明】

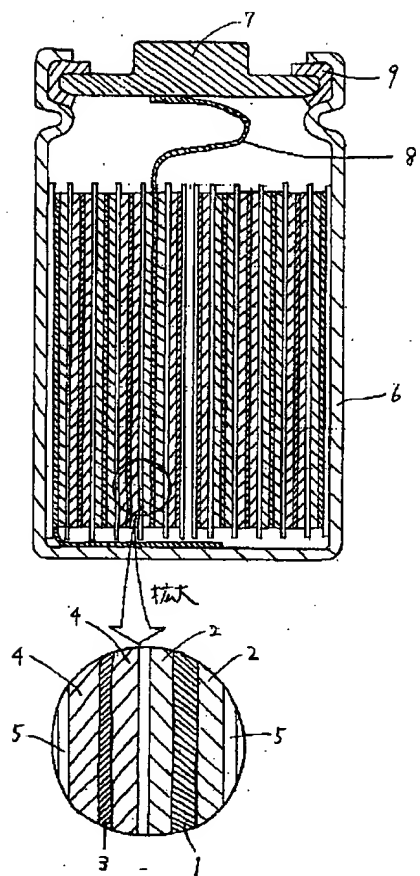
【図1】本発明を実施した円筒形有機電解液二次電池の断面図である。

【符号の説明】

1:正極集電体、2:正極活物質、3:負極集電体、4:負極活物質、5:セパレータ、6:電池缶、7:正極キャップ、8:正極タブ端子、9:ガスケット。



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 浦岡 靖  
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内

Fターム(参考) 5H012 AA01 BB02  
5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL07 AM03  
AM05 AM07 BJ02 BJ14 BJ27  
DJ02 DJ08 EJ03 HJ01 HJ02  
HJ15